

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 9 D 151/06	P G X	7537-4 J	C 0 9 D 151/06	P G X
C 0 8 F 255/00	M Q C	7537-4 J	C 0 8 F 255/00	M Q C
C 0 9 D 5/00	P P F	7211-4 J	C 0 9 D 5/00	P P F
// C 0 8 F 220/06	M L U	7824-4 J	C 0 8 F 220/06	M L U
220/10	M M B	7824-4 J	220/10	M M B
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-526660
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)3月29日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)10月3日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP 95/01178
 (87) 国際公開番号 WO 95/28453
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)10月26日
 (31) 優先権主張番号 P 4 4 1 2 6 5 5 . 7
 (32) 優先日 1994年4月13日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, JP, US

(71) 出願人 ビーエーエスエフ ラッケ ウント ファルベン アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 D-48165 ミュンスタ
 ター グラズーリトシュトラッセ 1
 (72) 発明者 ホルスト ヒンツェーブリュニング
 ドイツ連邦共和国 D-48165 ミュンスタ
 ター ローレヴィンクヴェーク 15
 (72) 発明者 ハラルト ボルゴルテ
 ドイツ連邦共和国 D-48151 ミュンスタ
 ター ゲーベンシュトラッセ 24
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水で希釈可能な結合剤、この結合剤を含有する水性ラッカー及びプラスチックへの下塗り法又は単層塗装法

(57) 【要約】

本発明は、(A) (a 1) アクリル酸、メタクリル酸又はアクリル酸及びメタクリル酸からの混合物3~50重量%及び(a 2) エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和モノマー類の混合物50~97重量%から成る混合物20~90重量%を、(B) ハロゲン不含のポリオレフィン又はハロゲン不含のポリオレフィン類の混合物9.9~79.9重量%及び(C) ラジカル形成剤又はラジカル形成剤類の混合物0.1~10重量%の存在下にラジカル重合させ、得られる重合生成物をこの重合生成物の中に含有されているカルボキシル基の少なくとも20%を中和した後に水中に分散させ、その際、成分(A)、(B)及び(C)並びに(a 1)及び(a 2)に関する重量百分率の合計は、それぞれ常に100重量%であり、(a 1)及び(a 2)からの混合物の組成を、(a 1)及び(a 2)からの混合物の単独重合の際に、- 0~150℃のガラス転移温度を有し、- 0.04~1.0ミリ当量の、1個以上の下記の官能基：-COOH、-OH、-NR₃、-CN、-CONH₂、-CO-、-NHCONH-、-OCONH-、-OP

O₃H-、-OSO₃H-、-R-O-R- [ここで、Rは有機基である]を有し、かつ- 0~50重量%が、1~12個のC原子を有しているアルキル基少なくとも1個で置換されていてよい次の脂環式基1個以上：シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベルヒドロナフチル基、ベルヒドロアントラシル基、ベルヒドロフェナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基、ビシクロウンデシル基及びビシクロドデシル基から成るポリマーが得られるように選択することにより製造可能である、水で希釈可能な結合剤に関する。

【特許請求の範囲】

1. 水で希釈可能な結合剤において、これは、

(A)

(a 1) アクリル酸、メタクリル酸又はアクリル酸及びメタクリル酸からの混合物 3～50 重量% 及び

(a 2) エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和モノマー類の混合物 50～97 重量%

から成る混合物 20～90 重量% を、

(B) ハロゲン不含のポリオレフィン又はハロゲン不含のポリオレフィン類の混合物 9.9～79.9 重量% 及び

(C) ラジカル形成剤又はラジカル形成剤類の混合物 0.1～10 重量%

の存在下にラジカル重合させて、得られた重合生成物を、この重合生成物の中に含有されているカルボキシル基の少なくとも 20% を中和した後に水中に分散させ、その際、成分 (A)、(B) 及び (C) 並びに (a 1) 及び (a 2) に関する重量百分率の合計は、それぞれ常に 100 重量% であり、(a 1) 及び (a 2) からの混合物の組成を、(a 1) 及び (a 2) からの混合物の単独重合の際に、

— 0～150℃ のガラス転移温度を有し、

— 0.04～1.0 ミリ当量の、1 個以上の次の官能基： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CON}$

H_2 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ [ここで、R は有機基である] を有し、かつ

— 0～50 重量% が、1～12 個の C 原子を有しているアルキル基少なくとも 1 個で置換されていてよい次の脂環式基 1 個以上：シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルヒドロナフチル基、ペルヒドロアントラシル基、ペルヒドロフェナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基、ビスシクロウンデシル基及びビスシクロドデシル基から成る

ポリマーが得られるように選択することにより製造可能であることを特徴とする、水で希釈可能な結合剤。

2. 成分(A)を55～85重量%の量で使用する、請求項1に記載の水で希釈可能な結合剤。

3. 成分(a1)を5～15重量%の量で使用する、請求項1又は2に記載の、水で希釈可能な結合剤。

4. 成分(a2)を85～95重量%の量で使用する、請求項1から3のいずれかに記載の、水で希釈可能な結合剤。

5. 成分(B)を15～45重量%の量で使用する、請求項1から4のいずれかに記載の、水で希釈可能な結合剤。

6. 成分(C)を1～7重量%の量で使用する、請

求項1から5のいずれかに記載の、水で希釈可能な結合剤。

7. (a1)及び(a2)からの混合物の組成を、(a1)及び(a2)からの混合物の単独重合の際に、

— 10～80℃のガラス転移温度を有し、

— 0.1～0.5ミリ当量の、1個以上の次の官能基： —COOH 、 —CN 、 —CNH_2 及び —R—O—R— を有し、かつ

— 5～25重量%が、シクロヘキシル基若しくはイソボルニル基又はこれらの基からの混合物から成るポリマーが得られるように選択することを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の、水で希釈可能な結合剤。

8. 請求項1から7のいずれかに記載の、水で希釈可能な結合剤1種以上を含有する、水性ラッカー。

9. 水性ラッカーをプラスチック支持体上に施与する、プラスチックから成る支持体への下塗り又は単層塗装法において、請求項1から8のいずれかに記載の水性ラッカーをプラスチック支持体上に施与することを特徴とする、プラスチックから成る支持体への下塗り又は単層塗装法。

10. プラスチック支持体がポリプロピレンから成る、請求項9に記載の方法

【発明の詳細な説明】

水で希釈可能な結合剤、この結合剤を含有する水性ラッカー及びプラスチックへの下塗り法又は単層塗装法

本発明は、水で希釈可能な結合剤、この結合剤を含有する水性ラッカー及びプラスチックへの下塗り法又は単層塗装法に関する。

プラスチックの塗装の際に、施与されたラッカー層又は施与された複数のラッカー層の満足な接着のためには、そのプラスチック表面を例えば火炎処理、コロナ処理、プラズマ処理又は硫酸クロムを用いる酸洗い及び／又は特殊なラッカーを用いる下塗りにより前処理しなければならない。

前処理法、例えば火炎処理、コロナ処理、プラズマ処理又は硫酸クロムを用いる酸洗いは、工業的経費と結び付いておりかつ／又は環境学的理由から避けるべきである。

ポリプロピレンをベースとするプラスチックの下塗りのためには、通常、不利にハロゲン含有結合剤を含有するラッカーが使用される（例えば、特開平01-256556号公報参照）。

ヨーロッパ特許（E P - A）第468644号明細書には、プラスチックへの下塗りのためにも好適であるラッカーが記載されている。しかしながら、このラ

ッカー中で使用される結合剤を製造するためには、困難にのみ入手されるモノマーが必要とされている。

本発明の根底にある技術的課題は、水で希釈可能な結合剤並びにその結合剤を含有し、プラスチックへの下塗り又は単層塗装法において使用可能である水性ラッカーを提供することである。

意外にも、この課題は、水で希釈可能な結合剤により解決され、これは、

(A)

(a 1) アクリル酸、メタクリル酸又はアクリル酸及びメタクリル酸からの混合物3～50重量%、有利に5～15重量%及び

(a 2) エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和モノマー類の混合物50～97重量%、有利に85～95重量%

から成る混合物 20～90 重量%、有利に 55～85 重量%を、

(B) ハロゲン不含のポリオレフィン又はハロゲン不含のポリオレフィン類の混合物 9.9～79.9 重量%、有利に 15～45 重量%及び

(C) ラジカル形成剤又はラジカル形成剤類の混合物 0.1～10 重量%、有利に 1～7 重量%

の存在下にラジカル重合させ、得られる重合生成物を、この重合生成物の中に含有されているカルボキシル基の少なくとも 20%を中和した後に水中に分散させ

、その際、成分 (A)、(B) 及び (C) 並びに (a1) 及び (a2) に関する重量百分率の合計は、それぞれ常に 100 重量%であり、(a1) 及び (a2) からの混合物の組成を、(a1) 及び (a2) からの混合物の単独重合の際に、

— 0～150℃、有利に 10～80℃のガラス転移温度を有し、

— 0.04～1.0、有利に 0.1～0.5 ミリ当量の、1 個以上の次の官能基：

— COOH 、 OH 、 NR_2 、 CN 、 CONH_2 、 CO 、 NHCONH 、 OCONH 、 OPO_3H 、 OSO_3H 、 ROR 、有利には COOH 、 CN 、 CNH_2 及び ROR [ここで、R は有機基であり、1～6 個の C 原子を有するアルキル基又はアルキレン基であるのが有利である] を有し、かつ

— 0～50 重量%、有利には 5～25 重量%が、1～12 個、有利には 1～6 個の C 原子を有しているアルキル基少なくとも 1 個で置換されていてよい次の脂環式基 1 個以上：シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルヒドロナフチル基、ペルヒドロアントラシル基、ペルヒドロフェナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基、ビシクロウンデシル基及びビシクロドデシル基、有利にはシクロヘキシル基及びイソボル

ニル基から成る

ポリマーが得られるように選択することにより製造可能であることを特徴とする

。

この結合剤を含有する水性ラッカーは、プラスチック、殊にポリプロピレン又はプロピレン及び共重合可能なモノマー、例えばエチレンからのコポリマーをベースとするプラスチックへの下塗り法又は単層塗装法において使用可能であり、これは、前処理されたプラスチック支持体及び前処理されていないプラスチック支持体上に非常に良好に接着するラッカー層をもたらすことにより優れている。

本発明による、水で希釈可能な結合剤の製造のために使用される混合物 (A) は、

(a 1) アクリル酸、メタクリル酸又はアクリル酸及びメタクリル酸からの混合物 3 ~ 50 重量%、有利に 5 ~ 15 重量% 及び

(a 2) エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和モノマー類の混合物 50 ~ 97 重量%、有利に 85 ~ 95 重量%

から成り、その際、成分 (a 1) 及び (a 2) に関する重量百分率の合計は常に 100 重量% であり、(a 1) 及び (a 2) からの混合物の組成を、(a 1) 及び (a 2) からの混合物の単独重合の際に、

— 0 ~ 150 °C、有利に 10 ~ 80 °C のガラス転移温度を有し、

— 0.04 ~ 1.0、有利に 0.1 ~ 0.5 ミリ当量の、1 個以上の次の官能基：
— COOH、— OH、— NR₂、— CN、— CONH₂、— CO—、— NHCONH—、— OCONH—、— OPO₃H—、— OSO₃H—、— R—O—R—、有利には — COOH、— CN、— CNH₂ 及び — R—O—R— [ここで、R は有機基であり、1 ~ 6 個の C 原子を有するアルキル基又はアルキレン基であるのが有利である] を有し、かつ

— 0 ~ 50 重量%、有利には 5 ~ 25 重量% が、1 ~ 12 個、有利には 1 ~ 6 個の C 原子を有しているアルキル基少なくとも 1 個で置換されていてよい次の脂環式基 1 個以上：シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルビドロナフチル基、ペルビドロアントラシル基、ペルビドロフェナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基、ビシクロウンデシル基及びビシクロドデシル基、有利にはシクロヘキシル基及びイソボルニル基から成る

ポリマーが得られるように選択する。

エチレン性不飽和モノマーから製造されるポリマーのガラス転移温度は、式：

$$1/T_g = \sum W_n/T_{g_n}$$

T_g = コポリマーのガラス転移温度 (° K)

W_n = n - 番目のモノマーの重量分

T_{g_n} = n - 番目のモノマーからのホモポリマーのガラス転移温度

により計算することができ、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ [ここで、Rは有機基であり、1～6個のC原子を有するアルキル基又はアルキレン基であるのが有利である]、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルヒドロナフチル基、ペルヒドロアントラシル基、ペルヒドロフェナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基、ビシクロウンデシル基又はビシクロドデシル基を含有するエチレン性不飽和モノマーは市販で入手できるので、当業者は成分 (a 1) 及び (a 2) からの混合物の組成を、困難なく、(a 1) 及び (a 2) からの混合物の単独重合の際に、

— 0～150℃、有利に10～80℃のガラス転移温度を有し、
— 0.04～1.0、有利に0.1～0.5ミリ当量の、1個以上の次の官能基：
 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ 、有利には $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、

$-\text{CONH}_2$ 及び $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ [ここで、Rは有機基であり、1～6個のC原子を有するアルキル基又はアルキレン基であるのが有利である] を有し、かつ

— 0～50重量%、有利には5～25重量%が、1～12個、有利には1～6個のC原子を有しているアルキル基少なくとも1個で置換されていてよい次の脂

環式基 1 個以上：シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルヒドロナフチル基、ペルヒドロアントラシル基、ペルヒドロフェナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基、ビシクロウンデシル基及びビシクロドデシル基、有利にはシクロヘキシル基及びイソボルニル基から成るポリマーが得られるように選択することができる。

上記の選択基準を考慮の下に、成分 (a 2) として例えば：アクリル酸又はメタクリル酸のエステル、殊にアルコール基中に 20 個までの炭素原子を有する脂肪族及び脂環式アクリレート又はメタクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート及び ϵ -ブチルシクロヘキシルアクリレート又はメチルメタ

クリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及び ϵ -ブチルシクロヘキシルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸又は他の α, β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート又は 4-ヒドロキシブチルメタクリレート、分子中に 6 個までの C 原子を有する他のエチレン性不飽和酸、例えばエタクリル酸及びクロトン酸の相当するエステル、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニル芳香族炭化水素、例えばスチロール、 α -アルキルスチロール及びビニルトルオール、アミド基含有モノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及び N-メチロールメタクリルアミド、そしてニトロ基含有モノマー、例えばアクリルニト

リル及びメタクリルニトリル又は前記のモノマーの混合物を使用することができる。

成分（Ｂ）としては、ハロゲン不含のポリオレフィン、有利にはプロピレンのホモポリマー又はプロピレン及び１種以上のコモノマーのコポリマー、例えばエチレン、ブチレン若しくはイソブレン又はそのようなポリオレフィンからの混合物を使用する。１０００～１０００００、有利には５０００～５００００の重量平均分子量（ポリプロピレン標準の使用下にゲル浸透クロマトグラフィーにより測定）及び I_2 ０．３ｍｇ／ｇまで、有利には I_2 ０．００５～０．０５ｍｇ／ｇのヨウ素価を有する、プロピレンのホモポリマー若しくは最大２０重量％までエチレン単位から成り、１０００～１０００００、有利には５０００～５００００の数平均分子量（ポリプロピレン標準の使用下でゲル浸透クロマトグラフィーにより測定）及び I_2 ０．３ｍｇ／ｇまで、有利には I_2 ０．００５～０．０５ｍｇ／ｇのヨウ素価を有する、プロピレン及びエチレンのコポリマー又はこれらのポリマーからの混合物を成分（Ｂ）として使用するのが特に有利である。使用ポリプロピレンホモポリマーは、有利にアイソタクチックであるべきである。成分（Ｂ）として使用されるポリオレフィンは、無水マレイン酸を用いるグラフト反応を受けていてもよいが、マレイン酸無水物基不含のポリオレフィンを使用するのが有利である。上記の種類のハロゲン不含ポリオレフィンは、例えばＢＡＳＦ ＡＧ社、ＥＡＳＴＭＡＮ社、ＥＬＦ－ＡＴＯＣＨＥＭ社及びＳＡＮＹＯ社

から市販されている。

本発明による、水で希釈可能な結合剤を製造するために、混合物（Ａ）２０～９０重量％、有利に５５～８５重量％を、成分（Ｂ）９．９～７９．９重量％、有利に１５～４５重量％及び成分（Ｃ）０．１～１０重量％、有利に１～７重量％の存在下に、ラジカル重合させ、得られた重合生成物を、この重合生成物の中に含有されているカルボキシル基の２０％以上を中和した後に水中に分散させる。成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）に関する重量百分率の合計は、常に１００重量％である。

成分（Ｂ）及び（Ｃ）の存在下での混合物（Ａ）の重合は、固体で、水性エマルジョン中又は有機溶剤中若しくは有機溶剤類の混合物中で実施することができる。この重合を、有機溶剤中又は有機溶剤類の混合物中で、殊に１２０～２００℃、有利に１３５～１９０℃の沸点範囲を有する非極性溶剤中で、１２０～２００℃、有利に１３０～１６０℃の重合温度で実施するのが有利である。

成分（Ｃ）としては、原則的に全ての公知のラジカル形成剤を使用することができる。この重合温度で１５～１８０分にある半減期を有するようなラジカル形成剤を使用するのが有利である。使用可能なラジカル形成剤の例としては：ジアルキルペルオキシド、例えばジクミルペルオキシド及びジ-ｔ-ブチルペルオキ

シド、ペルオキシエステル、例えば-ｔ-ブチルペルオキシベンゾエート、-ｔ-ブチルペルオキシオクタノエート、-ｔ-ブチルペルオキシアセテート及び-ｔ-ブチルペルオキシイソブチレート、ジアクリルペルオキシド、例えばベンゾイルペルオキシド及びアセチルペルオキシド、そしてアゾ化合物、例えばアゾビス-（イソブチロニトリル）が挙げられる。

重合生成物の中和のためには、有機アミン、殊に第３級アミン、例えばジメチルエタノールアミンを使用するのが有利である。

本発明による結合剤の使用下に、当業者に充分に公知の方法により水性ラッカーを製造することができ、それは、プラスチック、殊にポリプロピレン又はプロピレン及び共重合可能なモノマー、例えばエチレンのコポリマーをベースとするプラスチックへの下塗り又は単層塗装のために使用可能であり、これらを用いて、前処理された及び前処理されていないプラスチック支持体上に非常に良好に接着するラッカー層が製造可能である。本発明によるこの結合剤は、ベースコート-クリアコート-タイプの多層塗装を製造するためのベースラッカー中で使用することもできる。

本発明による結合剤の使用下に製造された水性ラッカーは、本発明による結合剤と並んで、なお他の相容性の合成樹脂、例えばポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂（例えばドイツ特許

(DE-A) 第 4 2 3 9 6 9 5 号明細書を参照)、及び架橋剤、例えばアミノプラスチック樹脂及び／又は場合によってはブロックされたポリイソシアナートを含有してもよい。ブロックされていないポリイソシアナートを使用する際には、通常、水性ラッカーを 2 成分系として貯蔵するのが有利である。

本発明による結合剤の使用下に製造された水性ラッカーは、顔料又は充填剤を用いなくても、用いても配合することができる。それらは、非常に薄い層厚 (5 ~ 10 μm) で施与することもできる。

本発明による結合剤の使用下に製造された水性ラッカーは、施与準備完了状態で、通常、水 30 ~ 80 重量%、有利に 45 ~ 70 重量%、有機溶剤 0 ~ 50 重量%、有利に 0 ~ 10 重量%、本発明による結合剤 6 ~ 70 重量%、有利に 15 ~ 45 重量%、顔料及び／又は充填剤 0 ~ 40 重量%、有利に 0 ~ 25 重量%及び他の添加物、例えば触媒、増粘剤、流動剤等 0 ~ 10 重量%を含有し、その際、これらの重量百分率は、施与準備完了状態 (即ち、例えば噴霧粘度で) でのラッカーの全配合に対している。

本発明による結合剤の使用下に製造された水性ラッカーを用いて、プラスチック、例えば ABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PF、PAN、PA、PC、PE、HDPE、LDPE、PETP、PMMA、PP、PS、S

B、PUR、PVC、RF、SAN、PP-EPDM 及び UP (DIN 7728 T1 による略称)、有利にはポリオレフィン、例えばポリプロピレン及びポリプロピレン-EPDM に下塗り又は単層塗装することができる。塗装されるべきプラスチックは、当然、ポリマーブレンド、変性プラスチック又は繊維強化プラスチックであってもよい。本発明による水性ラッカーを用いて下塗りされたプラスチックは、問題なく、例えば単一塗装若しくはメタリック塗装又はベースコートクリアコートタイプの 2 層単一塗装若しくは 2 層メタリック塗装を用いて上塗りすることができる。

下記に、実施例により本発明を詳述する。その際に、全ての「部」は、特に他の記載がない場合は、「重量部」を表す。

1. 本発明による結合剤の水性分散液の製造

165℃～185℃の沸点範囲を有する、芳香族溶剤からの混合物（SHELL SOL A：登録商標）150.0部及び融点134℃（ASTM D 3418）、ウッペロードによる滴点155℃（DIN 51801）、粘度1600 mm²/S（190℃、DIN 51562）、重量平均分子量37000 g/mol並びにヨウ素価140.015 mg/gを有する、プロピレンとエチレンとから成るランダム共重合体150.0部を、攪拌機、還流冷却器、モノマー供給口及び開始剤供給口を有する、特殊鋼製の重合釜の中に量り

入れ、145℃まで加熱する。この混合物を、それが均一になるまで、この温度で攪拌する。その後に、ジ-tert-ブチルペルオキシド36.0部及びSHELL SOL A 46.5部を3時間45分かけて一定の速度で、この均一な混合物に滴加し、その際、反応混合物中の温度を144～146℃に保つ。ジ-tert-ブチルペルオキシド溶液の添加の開始後15分に、ブチルメタクリレート160.8部、メチルメタクリレート169.2部、エチルヘキシルアクリレート115.8部、シクロヘキシルメタクリレート115.8部及びアクリル酸38.4部から成る混合物を3時間かけて添加する。この開始剤供給の終了後になお更に2時間、後重合させる。次いで、95重量%の不揮発性成分含有率を有する樹脂溶液が得られるまで、溶剤を留去する。引き続き、この溶液を酢酸ブチル98/100を用いて、50重量%の不揮発性成分含有率まで希釈して、110℃まで冷却する。引き続き、この溶液にジ-メチルエタノールアミン44.9部を加え、30分間攪拌する。引き続き、80℃で脱イオン水1834.0部を攪拌下で添加する。最後に、このように得られた水性分散液から、5重量%未満の残留溶剤含有率に達するまで、有機溶剤を留去する。このように得られた水性分散液は、不揮発性分含有率30重量%（1時間/130℃）、酸価40及びpH値8.2を有する。

2. 1. により製造された水性分散液を、PP/E

PEMから成る支持体への下塗りのために使用

1. により製造された水性結合剤分散液を、脱イオン水を用いて25秒の粘度(DIN4-ビーカー(Becher))になるまで希釈して、23℃及び60%の相対湿度で4~5バールの噴射圧で、予めイソプロパノールに含浸された紙布を用いて拭かれたPP/EPDM試験板(KELTAN TP0550、DSM)上に、5μmの乾燥フィルム層厚が生じるまで施与する。このフィルムを23℃で30分間曝気する。引き続き、溶剤含有メタリックベースラッカーを、上記の条件下で15μmの乾燥フィルム層厚で施与する。23℃で5分間の曝気時間の後に、溶剤含有2成分クリアラッカーを上記の条件下で40μmの乾燥フィルム層厚で施与する。23℃で15分かかる曝気時間の後に、全ての塗装を、炉温度120℃で45分間焼き付ける。50℃で12時間の貯蔵の後に、下記の試験を実施する：

1. 引き続き粘着テープはぎ取りを伴う、DIN 53151によるクロスカット (Gitterschnitt)

0 = はぎ取られた面なし、6 (=クロスカット正方形 (Gitterschnittquadrat) 上の100%はぎ取られた面)。

2. Twister-Meter (Epprecht Instrument & Controls AG、Dottikon、スイス) を用いるねじり

接着測定

このためには、ラッカー構造体を細かいサンドペーパー (粒度 P400) を用いて研磨する。次いで、5本のアルミニウムスタンプを2成分接着剤 (ARALDIT AW 2101 / ARALDIT HW2951 = 1 : 0.75) を用いて、その粗面化された面上に貼り付ける。23℃及び相対湿度50%で48時間後に、これらのスタンプを1回転/分の速度でねじり取る。スタンプ面の下のラッカーフィルムをねじり取るために必要な力を、N/mm²で記載する。

3. 湿潤負荷

被覆された板を70℃の熱さの、攪拌されかつ脱イオンされた水中に2時間浸漬する。23℃で1時間の再生の後に、接着性をDIN 53151で及び引き続き粘着テープはぎ取りにより測定して、ラッカー表面の変化を視覚的に評価す

る。

比較のために、上記の支持体に上記のような洗浄の後に、ドイツ特許（DE-A）第4239695号明細書の例1中に記載の水性ラッカーを下塗りする。このように下塗りされた板を炉温度80℃で30分間乾燥させ、次いで、上記のように上塗りする。このようにして得られた塗装の試験を、上記のように実施する。

これらの試験の結果を下記の表にまとめる：

例（本発明による）		比較
クロスカット	0-1	6
ねじり測定 [N/mm ²]	8,5	< 0*
熱水試験（2時間，70°C）後の クロスカット	1-2	不十分な出発接着性のために 測定されず

*：このフィルムは、既に試験準備時に糊着する。

【手続補正書】

【提出日】 1996年10月3日

【補正内容】

請求の範囲

1. 水で希釈可能な結合剤において、これは、

(A)

(a1) アクリル酸、メタクリル酸又はアクリル酸及びメタクリル酸からの混合物3～50重量%及び

(a2) エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和モノマー類の混合物50～97重量%

から成る混合物20～90重量%を、

(B) ハロゲン不含のポリオレフィン又はハロゲン不含のポリオレフィン類の混合物9.9～79.9重量%及び

(C) ラジカル形成剤又はラジカル形成剤類の混合物0.1～10重量%

の存在下にラジカル重合させて、得られた重合生成物を、この重合生成物の中に含有されているカルボキシル基の少なくとも20%を中和した後に水中に分散させ、その際、成分(A)、(B)及び(C)並びに(a1)及び(a2)に関する重量百分率の合計は、それぞれ常に100重量%であり、(a1)及び(a2)からの混合物の組成を、(a1)及び(a2)からの混合物の単独重合の際に、

— 0～150℃のガラス転移温度を有し、

— 0.04～1.0ミリ当量の、1個以上の次の官能基： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CON}$

H_2 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ [ここで、Rは有機基である] を有し、かつ

— 0～50重量%が、1～12個のC原子を有しているアルキル基少なくとも1個で置換されていてよい次の脂環式基1個以上：シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペルヒドロナフチル基、ペルヒドロアントラシル基、ペルヒドロフェ

ナントリル基、アダマンチル基、イソボルニル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基、ビシクロウンデシル基及びビシクロドデシル基から成る

ポリマーが得られるように選択することにより製造可能であることを特徴とする、水で希釈可能な結合剤。

2. 請求項1に記載の、水で希釈可能な結合剤1種以上を含有する、水性ラッカー。

3. 水性ラッカーをプラスチック支持体上に施与する、プラスチックから成る支持体への下塗り又は単層塗装法において、請求項2に記載の水性ラッカーをプラスチック支持体上に施与することを特徴とする、プラスチックから成る支持体への下塗り又は単層塗装法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/01178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C 09 D 151/06, C 08 F 255/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 09 D, C 08 F, B 05 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 369 604 (DU PONT CANADA INC.), 23 May 1990 (23.05.90), Claims; Examples.	1
X	DATABASE WPIL, no. 92-353 554, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & JP, A, 04 255 704 (TOYO INK MFG CO.), abstract.	1
X	DATABASE WPIL, no. 93-088 696, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & JP, A, 05 327 737 (TOATSU CHEM INC.), abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1995

Date of mailing of the international search report

27.07.95

Name and mailing address of the ISA/

ISA/EP
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
C O 9 D 133/06	P F Y	7824-4 J	C O 9 D 133/06	P F Y
(72) 発明者	アルビン ベルガー			
	ドイツ連邦共和国 D-67273	ボーベン		
	ハイム アム ベルク	フリートホーフシ		
	ュトラーセ 23			
(72) 発明者	ミヒャエル・ヴォルフガング	ミュラー		
	ドイツ連邦共和国 D-68647	ビプリス		
	ネリーザクス・ヴェーク	9		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.